

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-179564

(43)公開日 平成7年(1995)7月18日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 8 G 59/06

識別記号

NH Z

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-347837

(22)出願日 平成5年(1993)12月24日

(71)出願人 000006644

新日鐵化学株式会社

東京都中央区銀座5丁目13番16号

(72)発明者 梶 正史

福岡県北九州市小倉北区中井2丁目13-3
-202

(72)発明者 荒牧 隆範

福岡県宗像郡福岡町2676-9

(72)発明者 中原 和彦

福岡県北九州市小倉北区中井4丁目10-3

(74)代理人 弁理士 佐野 英一 (外1名)

(54)【発明の名称】 低粘度結晶性エポキシ樹脂の製造方法

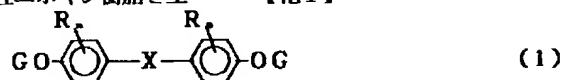
(57)【要約】

【目的】 常温で固体であるため取り扱い作業性に優れ、かつ熔融状態においては極めて低粘度であることにより優れた成形性を示す低粘度結晶性エポキシ樹脂を工

業的に安価に製造する方法を提供することを目的とする。

【構成】 下記一般式(1)

【化1】



(但し、Gはグリシジル基を示し、Rは1価の基を示し、nは0~4の整数を示し、Xは2価の基を示す)

で表される液体状態のエポキシ樹脂に、別途用意した当該エポキシ樹脂の結晶状微粉末を加え、当該エポキシ樹脂の融点より20℃以下の温度で液状を保った状態で攪拌下、結晶化させることを特徴とする低粘度結晶性エポ

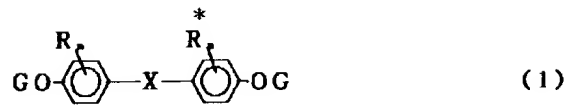
キシ樹脂の製造方法。

【効果】 電子部品の封止、粉体塗料等の分野に好適に使用される低粘度結晶性エポキシ樹脂が工業的に安価に製造できる。

【特許請求の範囲】

*【化1】

【請求項1】 下記一般式(1)



(但し、Gはグリシジル基を示し、Rは1個の基を示し、nは0～4の整数を示し、Xは2個の基を示す)

で表される液体状態のエポキシ樹脂100重量部に、別途用意した当該エポキシ樹脂の結晶状微粉末0.05～10重量部を加え、当該エポキシ樹脂の融点より20℃以下の温度で液状を保った状態で攪拌下、結晶化させることを特徴とする低粘度結晶性エポキシ樹脂の製造方法。

【請求項2】 エポキシ樹脂の融点が40～130℃であることを特徴とする請求項1記載の低粘度結晶性エポキシ樹脂の製造方法。

【請求項3】 エポキシ樹脂が3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタンのジグリシジルエーテル化合物、4, 4'-[(1, 4-フェニレン)ビス(イソプロピリデン)]ビス(2-メチルフェノール)のジグリシジルエーテル化合物又は4, 4'-[(1, 4-フェニレン)ビス(イソプロピリデン)]ビスフェノールのジグリシジルエーテル化合物であることを特徴とする請求項1記載の低粘度結晶性エポキシ樹脂の製造方法。

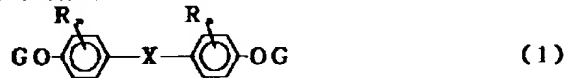
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電気・電子部品の封止剤、粉体塗料、接着剤等の分野に好適に使用される結晶性低粘度固形エポキシ樹脂の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、粉体塗料、半導体封止剤等の※



(但し、Gはグリシジル基を示し、Rは1個の基を示し、nは0～4の整数を示し、Xは2個の基を示す)

で表される液体状態のエポキシ樹脂100重量部に、別途用意した当該エポキシ樹脂の結晶状微粉末0.05～10重量部を加え、当該エポキシ樹脂の融点より20℃以下の温度で液状を保った状態で攪拌下、結晶化させることを特徴とする低粘度結晶性エポキシ樹脂の製造方法である。

【0007】上記一般式(1)において、Rは1個の基であり、nは0～4の整数である。Rの具体例として ★

※分野に利用される固形エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA系固形樹脂、ノボラック型固形樹脂が広く利用されてきているが、これらの樹脂は分子量が高いため粘度が高く、流動性、含浸性、平滑性等に問題があった。

【0003】上記問題点を克服するため、特公平4-7365号公報には、半導体封止用エポキシ樹脂組成物に結晶性の低粘度樹脂であるビスフェニル系エポキシ樹脂を使用することが提案されている。しかし、ビスフェニル系エポキシ樹脂は硬化性、成形性等に問題があった。

【0004】一方、従来より低粘度樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂等が知られているが、これらのエポキシ樹脂において低粘度のものは常温で液状であり、トランスファー成形用の樹脂組成物、粉体塗料組成物とすることは困難であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、常温で固体であるため取り扱い作業性に優れ、かつ熔融状態においては極めて低粘度であることにより優れた成形性を示す低粘度結晶性エポキシ樹脂を工業的に安価に製造する方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、下記一般式(1)

【化2】

★は、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～6の炭化水素基であるが、グリシジル基の反応性の観点より3、4位、あるいは3'、4'位が同時に炭素数3以上の2級又は3級炭素置換基であることは好ましくない。また、連結基Xは2個の基であり、例えば酸素原子、硫黄原子、ケトン基、スルホン基又は下記一般式(a)

【化3】

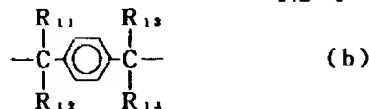
3

4

(但し、 R_9 、 R_{10} は水素原子又は炭素数1～6の炭化水素基を示す)

又は下記一般式(b)

* * 【化4】

(但し、 $R_{11} \sim R_{14}$ は水素原子又はメチル基を示す)

で表される炭化水素基であるが、好ましくは酸素原子、硫黄原子、メチレン基、エチリデン基又は1,4-ビス(イソプロピリデン)フェニル基である。非対称性の連結基は、エポキシ樹脂としての結晶性が悪く、結晶化の際の速度が遅くなり好ましくない。

【0008】上記一般式(1)で表されるエポキシ樹脂は、ビスフェノール化合物とエピクロルヒドリンとを反応させることにより製造される。この反応は、通常のエポキシ化と同様に行うことができる。

【0009】例えば、ビスフェノール化合物を過剰のエピクロルヒドリンに溶解した後、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物の存在下に、50～150℃、好ましくは60～120℃の範囲で1～10時間反応させる方法が挙げられる。この際のアルカリ金属水酸化物の使用量は、ビスフェノール化合物の水酸基1モルに対して0.8～2モル、好ましくは0.9～1.2モルの範囲である。反応終了後、過剰のエピクロルヒドリンを留去し、残留物をトルエン、メチルイソブチルケトン等の溶剤に溶解し、ろ過し、水洗して無機塩を除去し、次いで溶剤を留去することによりエポキシ樹脂とすることができる。

【0010】合成の際の条件によっては、ビスフェノール体の二量体以上の高分子量エポキシ樹脂が生成するが、結晶化速度向上の観点からは単量体の純度が高いものが良く、好ましくは単量体エポキシ樹脂の純度が80%以上であり、さらに好ましくは90%以上である。

【0011】本発明に用いるエポキシ樹脂の好ましい融点範囲としては、40～130℃であり、さらに好ましくは50～120℃の範囲である。これより高いものはそれ自体の結晶性が強く結晶化速度も大きいので、本発明の方法を適用する工業的優位性は小さい。また、これより融点の低いものは結晶性が小さく、結晶化が困難となる。

【0012】また、本発明に用いるエポキシ樹脂の好ましい分子量は600以下である。これより大きいものは結晶性が小さく、結晶化が困難となる。

【0013】本発明の製造方法を適用するのに好ましいエポキシ樹脂を例示すると、融点が40～55℃である※50

※3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタンのジグリシジルエーテル、融点が70～85℃である3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタンのジグリシジルエーテル、融点が90～105℃である2, 2', 3, 3', 5, 5'-ヘキサメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタンのジグリシジルエーテル、融点が85～100℃である2, 2'-ジメチル-5, 5'-ジtertブチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタンのジグリシジルエーテル、融点が55～70℃である1, 4-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)ベンゼンのジグリシジルエーテル、融点が80～95℃である1, 4-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシシクロヘキシル)ベンゼンのジグリシジルエーテル、融点が145～160℃である1, 4-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシシクロヘキシル)ベンゼンのジグリシジルエーテル、融点が70～90℃である4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルのジグリシジルエーテル、融点が40～55℃である4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィドのジグリシジルエーテル、融点が100～125℃である2, 2'-ジメチル-5, 5'-ジtertブチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィドのジグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0014】本発明のエポキシ樹脂の結晶化は、溶融状態のエポキシ樹脂に当該エポキシ樹脂の結晶性微粉末を種結晶として加え、当該エポキシ樹脂の融点より20℃以下の温度に冷却し、攪拌下行われる。種結晶の使用量はエポキシ樹脂100部に対して、0.05～10部の範囲である。これより少ないと結晶化速度が小さく、また、これより多いと系内へ戻す樹脂量が多くなり経済的に好ましくない。用いる種結晶は予め再結晶等の方法により調整したものをを用いてもよいが、好ましくは本発明により製造された結晶状のエポキシ樹脂が再使用される。

【0015】また、本発明の結晶化は、当該エポキシ樹脂の融点より20℃以下の温度に冷却して行われる。結晶化温度は低い程好ましいが、温度を下げるに従い樹脂粘度が高くなり操作性が低下する。より好ましい温度範

用は、本発明を適用するエポキシ樹脂の種類によって異なる。例えば、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタンのジグリシルエーテルを用いた場合、その好ましい温度範囲は10~50℃である。

【0016】さらにまた、本発明の結晶化は、攪拌下に行う必要がある。攪拌速度は速い程結晶化速度が向上し、好ましい。本発明を実施するに好ましい攪拌装置としては、例えば、粉体混合に適したナウターミキサー、プラネタリーミキサー等が例示される。

【0017】また、本発明を行うに当たって、粘度低下を行うために、必要に応じ適量の有機溶媒を加えてもよい。好ましい有機溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類又はペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素系溶剤が挙げられる。その使用量としては特に制限はないが、通常エポキシ樹脂100重量部に対して3~100重量部の範囲である。これより少ないと粘度低減効果が小さく、これより多いと容積効率の点から経済上好ましくない。

【0018】

【実施例】以下実施例により、本発明をさらに具体的に説明する。なお、参考例、実施例、比較例で用いた部、%はいずれも重量部、重量%である。

参考例1

3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン120部をエピクロロヒドリン960部に溶解し、さらにベンジルトリエチルアンモニウムクロライド0.3部を加え、減圧下(約150mm Hg)、70℃にて48%水酸化ナトリウム水溶液81.3部を4時間かけて滴下した。この間、生成する水はエピクロロヒドリンとの共沸により系外に除き、留出したエピクロロヒドリンは系内に戻した。滴下終了後、更に1時間反応を継続した。その後、ろ過により生成した塩を除き、更に水洗した後エピクロロヒドリンを留去し、淡黄色液状粗製エポキシ樹脂165部を得た。得られた粗製エポキシ樹脂の加水分解性塩素は2100ppmであった。得られた粗製エポキシ樹脂100部をメチルイソブチルケトン400部に溶解し、75℃にて15%水酸化カリウムのメタノール溶液3.3部を加え1時間反応させた。反応後、ろ過、水洗したのちエピクロロヒドリンを留去し、淡黄色液状エポキシ樹脂99部を得た。得られた樹脂の加水分解性塩素は150ppmであり、エポキシ当量は189であった。また、m-クレゾール類(固形分; 30%)での25℃における溶融粘度は45cPsであった。

【0019】参考例2

1, 4-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシシクロペンゼン)120部、エピクロロヒドリン780部、48%水酸化ナトリウム水溶液53.4部を用いて参考例1と同様に反応を行い、無色液状粗製エポキシ樹脂150部

を得た。加水分解性塩素は3400ppmであった。粗製エポキシ樹脂100部、15%水酸化カリウムのメタノール溶液5.4部を用いて参考例1と同様に反応を行い、無色液状粗製エポキシ樹脂95部を得た。加水分解性塩素は210ppmであり、エポキシ当量は245であった。また、m-クレゾール類(固形分; 30%)での25℃における溶融粘度は64.5cPsであった。

【0020】参考例3

2, 2'-ジメチル-5, 5'-ジtertブチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド120部、エピクロロヒドリン720部、48%水酸化ナトリウム水溶液55.7部を用いて参考例1と同様に反応を行い、無色液状粗製エポキシ樹脂149部を得た。加水分解性塩素は4100ppmであった。粗製エポキシ樹脂100部、15%水酸化カリウムのメタノール溶液6.5部を用いて参考例1と同様に反応を行い、無色液状粗製エポキシ樹脂92部を得た。加水分解性塩素は190ppmであり、エポキシ当量は247であった。また、m-クレゾール類(固形分; 30%)での25℃における溶融粘度は72cPsであった。

【0021】実施例1

参考例1で得た液状エポキシ樹脂50部に、種結晶として別途調整した3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタンジグリシルエーテルの微粉末結晶0.5部を加え、40℃にて攪拌下、結晶化を行った。攪拌は3枚プロペラ型攪拌羽根を用い、100rpmにて行った。攪拌開始後20分で結晶の析出が認められ、40分後にはほぼ全体が固化した。得られた結晶の融点は、79.5℃であった。

【0022】実施例2

種結晶2部を用い、実施例1と同様に結晶化を行ったところ、攪拌開始後10分で結晶の析出が認められ、30分後にはほぼ全体が固化した。

【0023】実施例3

攪拌回転数を200rpmとし、実施例1と同様に結晶化を行ったところ、攪拌開始後5分で結晶の析出が認められ、20分後にはほぼ全体が固化した。

【0024】実施例4

操作温度を30℃として、実施例1と同様に結晶化を行ったところ、攪拌開始後5分で結晶の析出が認められ、20分後にはほぼ全体が固化した。

【0025】実施例5

参考例2で得た液状エポキシ樹脂を用い、実施例1と同様に結晶化を行ったところ、攪拌開始後30分で結晶の析出が認められ、55分後にはほぼ全体が固化した。得られた結晶の融点は、89.5℃であった。

【0026】実施例6

参考例3で得た液状エポキシ樹脂を用い、実施例1と同様に結晶化を行ったところ、攪拌開始後20分で結晶の析出が認められ、45時間後にはほぼ全体が固化した。得

7

られた結晶の融点は、117℃であった。

【0027】比較例1

参考例1で得た液状エポキシ樹脂を用い、種結晶を加えずに実施例1と同様の操作を行った。攪拌開始後、5時間を経過しても結晶の析出は認められなかった。

【0028】比較例2

参考例1で得た液状エポキシ樹脂を用い、30℃に静置した。10日後、結晶の析出が認められたが、20日を経過しても完全固化には至らなかった。

【0029】比較例3

参考例1で得た液状エポキシ樹脂を用い、種結晶0.5

8

部を加え攪拌を行わずに30℃に静置した。1日を経過しても完全固化には至らなかった。

【0030】比較例4

参考例2で得た液状エポキシ樹脂を用い、種結晶を加えずに実施例5と同様の操作を行った。攪拌開始後、5時間を経過しても結晶の析出は認められなかった。

【0031】

【発明の効果】本発明により、電子部品の封止、粉体塗料等の分野に好適に使用される低粘度結晶性エポキシ樹脂が工業的に安価に製造できる。

10